

4. Коромыслова Т.С., Каменков С.Д., Гамова И.А. Использование порошкообразных смол в производстве древесных прессовочных масс//Технология древесных плит и пластиков: Межвуз.сб. Свердловск, 1982. С.91-96.

5. Пат.1234016 ФРГ, МКИ В 29J 5/00. Herstellung von Wetter und fechtigkeitsbeständigen Holzspanplatten/W. Bodenstein, U. Gotsmann (ФРГ); Cassella Farbwerke Mainkur Aktiengesell. Frankfurt (ФРГ). Заявлено 03.08.65; ОПУБЛ. 10.08.67.

6. Пат.3673020 США, МКИ В 29J 5/00. Process for the manufacture of particle boards utilizing a dry organic binder/N.M. Jalger (США). Заявлено 04.03.69; ОПУБЛ. 27.06.72.

7. Шварцман Г.М. Производство древесно-стружечных плит. М., 1977. 312 с.

УДК 674.815-41

А.А.Эльберт, Л.П.Коврижных, А.П.Штембах,
И.Ф.Козловский, Е.И.Сметанина, Е.А.Радкевич
(Ленинградская лесотехническая академия)

ПОВЫШЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ В КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОМ СВЯЗУЮЩЕМ ДЛЯ ДРЕВЕСНО-СТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

Частичная замена карбамидоформальдегидной смолы на лигносульфонаты – вторичные продукты сульфитной варки целлюлозы – позволяет решить целый ряд проблем, наиболее важными из которых являются снижение токсичности связующего и плит на его основе, утилизация отходов целлюлозно-бумажного производства, увеличение выпуска плит на базе совмещенного связующего, снижение себестоимости продукции.

Многочисленные эксперименты по замещению части карбамидоформальдегидной смолы техническим лигносульфонатом показали необходимость его дополнительной обработки с целью увеличения реакционной способности лигносульфонового комплекса [1], иначе образуется лишь механическая смесь смолы и лигносульфоната, что приводит к снижению прочности и водостойкости плит.

На кафедре древесных пластиков и плит разработана композиция связующего на основе карбамидоформальдегидной смолы и технических лигносульфонатов, модифицированных персульфатом аммония [2], что позволяет вводить лигносульфонат в композицию в количестве более 20%. При этом связующее отличается высокими скоростью и степенью отверждения, а плиты на его основе имеют необходимую прочность и водостойкость. Эти результаты дают основание предполагать, что в присутствии персульфата аммония происходит совместное отверждение компонентов связующего.

Целью данной работы является изучение влияния персульфата аммония на свойства технических лигносульфонатов и смешанного связующего, содержащего карбамидоформальдегидную смолу и лигносульфонат.

Использовали технические лигносульфонаты на Ca-Na основании, концентрация сухих веществ 4,2%, pH 4 и 6,5. В раствор лигносульфоната добавляли персульфат аммония в виде 20-процентного водного раствора в количестве 6% от массы абсолютно сухого лигносульфоната. После этого образцы лигносульфоната высушивали, измельчали, подвергали термообработке при различных условиях и анализировали различными методами химического и физико-химического анализа. Функциональные группы в лигносульфонате определяли традиционными методами, принятыми в химии лигнина [3]. Известно, что под влиянием перекисных соединений протекают реакции окисления пропановых группировок макромолекул лигнина, реакции десульфирования и деметоксилирования. Вновь возникшие реакционные центры способны к дальнейшим превращениям [4, 5].

Исследования показали (табл.1), что в окисленных лигносульфонатах возрастает содержание общих кислых групп: карбоксильных, карбонильных и гидроксильных. Термообработка при температуре 160°C приводит к дальнейшему повышению содержания общих кислых групп в окисленном лигносульфонате и увеличению содержания сильнокислых (карбоксильных) групп. Одновременно протекает процесс десульфирования: содержание сульфогрупп снижается в два раза.

Таблица 1

Влияние температуры обработки на содержание кислых групп
в лигносульфонате (время обработки 5 мин)

Функциональные группы	Температура, °С	Содержание функциональных групп, мэкв/г	
		ЛС _{исх}	ЛС + 6%(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈
Общая кислотность	без обработки	3,93	4,30
	100	3,50	4,20
	160	4,60	7,11
Общие кислые	без обработки	0,088	0,465
	100	0,178	0,614
	160	0,298	0,711
Сильнокислые	без обработки	0,174	0,324
	100	0,282	0,363
	160	0,252	0,467
Сульфогруппы	без обработки	2,63	2,29
	100	2,56	1,80
	160	2,51	1,14

При введении персульфата аммония увеличивается количество гидроксильных групп как фенольных, так и алифатических (табл.2).

При термообработке количество фенольных гидроксильных групп снижается, видимо, за счет полимеризации окисленных фрагментов лигносульфонового комплекса и в 1,5 раза возрастает содержание карбоксильных групп.

Полученные данные свидетельствуют, что обработка лигносульфоната персульфатом аммония приводит к процессу десульфирования и увеличивает содержание реакционных групп (гидроксильных, карбоксильных и карбонильных), способствует взаимодействию с реакционными группами карбамидной смолы и формальдегидом.

При введении 30% лигносульфоната в композицию карбамидного связующего на основе смолы КФ-МТ происходит снижение содержания свободного формальдегида по сравнению с его содержанием в исходной смоле более чем в два раза. Так,

Таблица 2
Содержание функциональных групп в лигносульфонате

Лигно- сульфонат	Содержание гидроксильных групп, %						Содержание карбоксильных групп, %	
	общих		фенольных		алифатических		1	2
	1	2	1	2	1	2		
ЛС рН 4,5	11,98	11,77	9,98	10,92	2,00	0,85	0,78	1,13
ЛС рН 6,0	12,4	11,01	10,26	10,26	2,14	0,75	0,97	1,68
ЛС рН 6,0 ⁺ + 6% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	14,70	9,20	13,31	8,48	1,39	0,72	1,46	2,10

Примечание. 1 – исходное содержание, 2 – после термообработки при 160°C в течение 5 мин.

после отверждения в течение 5 мин при температуре 100°C содержание свободного формальдегида в связующем снизилось с 0,22 для контрольной смолы с 1% NH_4Cl до 0,09% для связующего с 30% лигносульфоната, что позволяет рассчитывать на снижение токсичности плит с совмещенным связующим.

Эксперименты показали, что использование персульфата аммония позволяет ввести в композицию до 30% технических лигносульфонатов взамен эквивалентного количества карбаминоформальдегидной смолы без ухудшения свойств связующего. Композиция имеет высокую скорость отверждения, необходимую водостойкость, хорошую клеящую способность. Жизнеспособность связующего можно регулировать величиной pH раствора лигносульфоната. Оптимальной является композиция, содержащая лигносульфонат в виде 42-процентного раствора с pH 6,5 и 6% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Была изготовлена опытная партия древесно-стружечных плит с совмещенным связующим: 80% КФ-МТ + 20% ЛС_{Ca-Na}⁺ + 2% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 70% КФ-МТ + 30% ЛС_{Ca-Na}⁺ + 2% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Показатели физико-механических свойств древесно-стружечных плит с совмещенным
Таблица 3
связующим

Содержа- ние лигно- сульфона- та, %	Свойства плит	Плот - ность, кг/м ³	Вариационно-статистические показатели					
			\bar{x}	S_x	V_{xi}	m	R_{xi}	R
20 30 0	Предел прочности при статическом изгибе, МПа	710	29,2	4,50	15,41	0,87	2,08	18,0
		700	32,3	5,03	15,57	0,97	3,00	23,0
		710	20,2	4,03	15,21	0,78	2,93	15,9
20	Предел прочности	710	0,45	0,15	33,11	0,06	13,55	0,39
30 0	при растяжении перпендикулярно поверхности, МПа	700	0,43	0,19	44,28	0,08	19,76	0,49
		710	0,33	0,14	32,93	0,06	13,41	0,40
20	Разбухание,	710	18,2	1,99	5,73	0,81	2,33	5,70
30	%	700	13,5	2,42	10,48	0,73	3,16	6,10
0		710	20,0	2,73	6,63	1,11	2,70	6,80
20	Водопоглощение,	710	72	2,28	3,24	0,93	1,32	5,90
30	%	700	69	6,08	7,93	1,83	2,38	15,50
0		710	70	6,03	7,58	2,46	3,09	16,8

\bar{x} - среднее арифметическое значение, S_x - среднеквадратичное отклонение,

V_{xi} - вариационный коэффициент, %, m - ошибка опыта,

R_{xi} - показатель точности, %, R - размах варьирования, R - объем выборки.

Использовали древесину березы. Были изготовлены однослойные плиты толщиной 16 мм при содержании связующего 13% от массы абсолютно сухой древесины. Условия прессования: температура – 160°C, максимальное давление – 1,8 МПа, продолжительность – 0,35 мин/мм. Древесно-стружечные плиты были испытаны стандартными методами. Результаты испытаний обработаны с помощью метода математической статистики. Замещение 30% карбамидоформальдегидной смолы лигносульфонатом позволило снизить набухание плит до 13,5% при высоких значениях показателей прочности. Вариационно-статистическая обработка подтвердила достоверность полученных данных (табл.3).

Данные исследований подтверждены результатами опытно-промышленных выработок древесно-стружечных плит с разрабатываемым связующим на Пюссиском комбинате древесных плит.

Эмиссия формальдегида (по методу WKI) из полученных плит с лигносульфонатом была в 2 раза ниже, чем у контрольных плит через 5 сут после их изготовления.

Литература

1. Эльберт А.А. Химическая технология древесно-стружечных плит. – М. 1984. 224 с.
2. А.с. 1219614 СССР, МКИ⁴ С 08L 61/24. Композиция для древесно-стружечных плит/ А.А.Эльберт, Л.П.Коврижных, В.В.Васильев, Ю.С.Тупицын, В.И.Бирюков (СССР)// Открытия. Изобретения. 1986, № 11. С.40.
3. Закис Г.Ф., Можейко Л.Н., Тельшева Г.М. Методы определения функциональных групп лигнина. – Рига, 1975. 176 с.
4. Сарканен К.В., Людвиг К.Х. Лигнины. – М.1975, 632 с.
5. Трушников О.П., Шорыгина Н.Н. Взаимодействие лигнина с перекисью водорода/ /Химия древесины. 1979, № 12, С. 3-7.